

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/720488

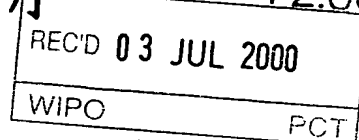
PCT/JP00/03059

日本国特許庁

12.05.00

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/03059



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 5月12日

4

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第131123号

出願人
Applicant(s):

株式会社吉野工業所

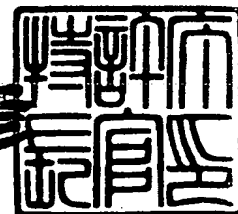
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3045032

【書類名】 特許願

【整理番号】 YK-99-0401

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 27/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県伊勢原市三ノ宮 3 8 0 番地 株式会社吉野工業
所基礎研究所内

 【氏名】 太田 顕穂

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県伊勢原市三ノ宮 3 8 0 番地 株式会社吉野工業
所基礎研究所内

 【氏名】 鈴木 正人

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県伊勢原市三ノ宮 3 8 0 番地 株式会社吉野工業
所基礎研究所内

 【氏名】 阿部 稔

【特許出願人】

 【識別番号】 000006909

 【住所又は居所】 東京都江東区大島 3 丁目 2 番 6 号

 【氏名又は名称】 株式会社吉野工業所

 【代表者】 吉野 祥一郎

【代理人】

 【識別番号】 100081617

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 新井 清子

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026158

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層積層プラスチック成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 A樹脂層とD樹脂層とを交互に積層した3層又は5層の多層積層プラスチック成形体であって、A樹脂層がポリエチレンテレフタレート樹脂層からなり、該A樹脂層同士の間介在するD樹脂層が、環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層からなることを特徴とする多層積層プラスチック成形体。

【請求項 2】 多層積層プラスチック成形体が、中空2軸延伸ブロー成形体からなるプラスチック容器であることを特徴とする請求項 1 に記載の多層積層プラスチック成形体。

【請求項 3】 多層積層プラスチック成形体が、中空ブロー成形体からなるプラスチック容器であることを特徴とする請求項 1 に記載の多層積層プラスチック成形体。

【請求項 4】 多層積層プラスチック成形体が、チューブ容器胴部をなす筒状体であることを特徴とする請求項 1 に記載の多層積層プラスチック成形体。

【請求項 5】 請求項 1～請求項 4 のうちのいずれかの 1 項に記載の多層積層プラスチック成形体において、A樹脂層をなすポリエチレンテレフタレート樹脂層の合計が95～55重量%であり、D樹脂層をなす環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層の合計が5～45重量%であることを特徴とする多層積層プラスチック成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ボトル状のプラスチック容器やチューブ容器胴部をなす筒状体等の多層積層プラスチック成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

軽量で、破損の危険が少なく、しかも安価である等の理由により、例えば食品

、飲料品、化粧品、薬剤等を収納する容器として各種のプラスチック容器が出回っており、例えばポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂によるプラスチック容器は水分に対してのバリアー性を具備する汎用容器として使用されており、又ポリエチレンテレフタレート樹脂によるプラスチック容器は、優れた透明性と酸素バリアー性とを有しており、ガラス壺に比較して遜色のない美しい外観を呈する各種の飲料用容器として使用されている。

【0003】

更に、水分に対してのバリアー性を具備する透明容器として、環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂による延伸ブロー成形容器が提案されている（特開平 7 - 8 0 9 1 9 号公報）。

【0004】

しかるに、上記のポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂によるプラスチック容器は、透明性が十分でなく、又ポリエチレンテレフタレート樹脂によるプラスチック容器は、水分に対するバリアー性が十分ではない。

更に上記の環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂による延伸ブロー成形容器は、応力特性に乏しく、植物系や鉱物系の油類やグリース類に対する耐性がなく、特に容器自体に残留応力がある場合には、指先の脂等の付着がクレイズやクラックに繋がることもある。又、成形原料である環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂の価格がポリエチレンテレフタレート樹脂の約 1 0 倍にもなっているために、価格の点で汎用性のプラスチック成形体にする事ができない。

【0005】

このために、上記のポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂やポリエチレンテレフタレート樹脂或いは環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂によっては、例えば吸湿によってその作用が低下するような成分を含有する薬剤や化粧剤等を収納するための容器であって、かつ植物系や鉱物系の油類やグリース類に対する耐性にも優れた特性を具備する透明な容器にすることができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、特に吸湿によってその作用が低下するような成分を含有する薬剤や化粧剤等を収納するための容器にするのに好適であって、つまり水分に対しての極めて高度のバリアー性を有する多層積層プラスチック成形体であって、しかも透明性及び酸素バリアー性に優れると共に、植物系や鉱物系の油類やグリース類に対する耐性にも優れた特性を有する汎用性の多層積層プラスチック成形体を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は、以下に記載する構成からなる本発明の多層積層プラスチック成形体によって解決することができる。

すなわち本発明は、A樹脂層とD樹脂層とを交互に積層した3層又は5層の多層積層プラスチック成形体であって、A樹脂層がポリエチレンテレフタレート樹脂層からなり、該A樹脂層同士の間介在するD樹脂層が、環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層からなるものである。

【 0 0 0 8 】

上記の構成による本発明の多層積層プラスチック成形体は、中空2軸延伸ブロー成形体からなるプラスチック容器、又は中空ブロー成形体からなるプラスチック容器であることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

又、上記の構成による本発明の多層積層プラスチック成形体は、チューブ容器胴部をなす筒状体であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

更に、上記構成による本発明のA樹脂層とD樹脂層とを交互に積層した3層又は5層の多層積層プラスチック成形体にあつては、A樹脂層をなすポリエチレンテレフタレート樹脂層の合計が95～55重量%であり、D樹脂層をなす環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層の合計が5～45重量%であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本発明の多層積層プラスチック成形体においては、A樹脂層をなすポリエチレンテレフタレート樹脂層の合計を95～55重量%、D樹脂層をなす環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層の合計を5～45重量%にすることにより、成形原料の樹脂の価格が高騰することがなく、しかもポリエチレンテレフタレート樹脂によるプラスチックに比較してその透明性や酸素バリアー性の低下の度合いが小さく、かつ水分に対して極めて高度のバリアー性を具備するバランスのとれた多層積層プラスチック成形体にすることができる。

【0012】

本発明の多層積層プラスチック成形体の表、裏の外側層をなすA樹脂層を形成するために使用するポリエチレンテレフタレート樹脂としては、ポリマーを構成するジカルボン酸成分の80モル%以上、好ましくはジカルボン酸成分の90モル%以上がテレフタル酸であり、ジアルコール成分の80モル%以上、好ましくはジアルコール成分の90モル%以上がエチレングリコール単位からなるポリエステル樹脂が好適である。

【0013】

A樹脂層同士の間介在するD樹脂層の形成に使用する環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂は、例えば環状オレフィンと α -オレフィンとの付加重合体、或いは環状オレフィンの開環重合体の水添物等であり、環状オレフィンと α -オレフィンとの付加重合体としては、環状オレフィン成分を5～60モル%程度の割合いで含有する重合体が好適である。

【0014】

環状オレフィンとしては、例えばビシクロ(2. 2. 1)ヘプト-2-エン、6-メチルビシクロ(2. 2. 1)ヘプト-2-エン、5, 6-ジメチルビシクロ(2. 2. 1)ヘプト-2-エン、1-メチルビシクロ(2. 2. 1)ヘプト-2-エン、6-エチルビシクロ(2. 2. 1)ヘプト-2-エン、6-ブチルビシクロ(2. 2. 1)ヘプト-2-エン、6-イソブチルビシクロ(2. 2. 1)ヘプト-2-エン、7-メチルビシクロ(2. 2. 1)ヘプト-2-エン、テトラシクロ(4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10})-3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ(4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10})-3-ドデセン、8-プロピルテトラ

シクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-ヘキシルテトラシ
 クロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-ステアリルテトラシ
 クロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8, 9-ジメチルテトラ
 シクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-メチル-9-エチ
 ルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-クロロテ
 トラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-ブromoテトラ
 シクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-フロオロテトラシ
 クロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8, 9-ジクロロテトラ
 シクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-シクロヘキシルテ
 トラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-イソブチルテ
 トラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-ブチルテトラ
 シクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-エチリデンテトラ
 シクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-エチリデン-9-
 メチルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-エチ
 リデン-9-エチルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセ
 ン、8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ (4. 4. 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-n-プロピリデンテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-イソプロピリデンテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-ブチル

テトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3 - ドデセン、5, 10 - ジメ
 チルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3 - ドデセン、2, 10 -
 ジメチルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3 - ドデセン、11,
 12 - ジメチルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3 - ドデセン、
 2, 7, 9 - トリメチルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3 - ド
 デセン、9 - エチル - 2, 7 - ジメチルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3 - ドデセン、9 - イソブチル - 2, 7 - ジメチルテトラシクロ (4.
 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3 - ドデセン、9, 11, 12 - トリメチルテトラ
 シクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3 - ドデセン、9 - エチル - 11, 1
 2 - ジメチルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3 - ドデセン、9
 - イソブチル - 11, 12 - ジメチルテトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3 - ドデセン、5, 8, 9, 10 - テトラメチルテトラシクロ (4. 4.
 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3 - ドデセン、ヘキサシクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $1^{10,13}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘプタデセン、12 - メチルヘキサシクロ (6
 . 6. 1. $1^{3,6}$. $1^{10,13}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘプタデセン、12 - エ
 チルヘキサシクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $1^{10,13}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘ
 プタデセン、12 - イソブチルヘキサシクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $1^{10,13}$.
 $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘプタデセン、1, 6, 10 - トリメチル - 12 - イソ
 ブチルヘキサシクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $1^{10,13}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 -
 ヘプタデセン、オクタシクロ (8. 8. 0. $1^{2,9}$. $1^{4,7}$. $1^{11,18}$. $1^{13,16}$. $0^{3,8}$. $0^{12,17}$) - 5 - ドコセン、15 - メチルオクタシクロ (8. 8.
 0. $1^{2,9}$. $1^{4,7}$. $1^{11,18}$. $1^{13,16}$. $0^{3,8}$. $0^{12,17}$) - 5 - ドコセン
 、15 - エチルオクタシクロ (8. 8. 0. $1^{2,9}$. $1^{4,7}$. $1^{11,18}$. $1^{13,16}$. $0^{3,8}$. $0^{12,17}$) - 5 - ドコセン、ペンタシクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$.
 $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘキサデセン、1, 3 - ジメチルペンタシクロ (6. 6
 . 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘキサデセン、1, 6 - ジメチルペンタ
 シクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘキサデセン、15, 1
 6 - ジメチルペンタシクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘキ
 サデセン、ペンタシクロ (6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$) - 4 - ペンタ

デセン、1, 3-ジメチルペンタシクロ (6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$) - 4-ペンタデセン、1, 6-ジメチルペンタシクロ (6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$) - 4-ペンタデセン、14, 15-ジメチルペンタシクロ (6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$) - 4-ペンタデセン、ヘプタシクロ (8. 7. 0. $1^{2,9}$. $1^{4,7}$. $1^{1,17}$. $0^{3,8}$. $0^{12,16}$) - 5-エイコセン、ヘプタシクロ (8. 8. 0. $1^{2,9}$. $1^{4,7}$. $1^{1,18}$. $0^{3,8}$. $0^{12,17}$) - 5-ヘンエイコセン、トリシクロ (4. 3. 0. $1^{2,5}$) - 3-デセン、2-メチルトリシクロ (4. 3. 0. $1^{2,5}$) - 3-デセン、5-メチルトリシクロ (4. 3. 0. $1^{2,5}$) - 3-デセン、トリシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$) - 3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$) - 3-ウンデセン、ペンタシクロ (6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$) - 4, 10-ペンタデカジエン、ペンタシクロ (4. 7. 0. $1^{2,5}$. $0^{8,13}$. $1^{9,12}$) - 3-ペンタデセン、メチル置換ペンタシクロ (4. 7. 0. $1^{2,5}$. $0^{8,13}$. $1^{9,12}$) - 3-ペンタデセン、ヘプタシクロ (7. 8. 0. $1^{3,5}$. $0^{2,7}$. $1^{10,17}$. $0^{11,16}$. $1^{12,15}$) - 4-エイコセン、ノナシクロ (9. 10. 1. $1^{4,7}$. $0^{3,8}$. $0^{2,10}$. $0^{12,21}$. $1^{13,20}$. $0^{14,19}$. $1^{15,18}$) - 5-ペンタコセン、トリメチル置換ノナシクロ (9. 10. 1. $1^{4,7}$. $0^{3,8}$. $0^{2,10}$. $0^{12,21}$. $1^{13,20}$. $0^{14,19}$. $1^{15,18}$) - 5-ペンタコセン、5-フェニル-ビシクロ (2. 2. 1) ヘプト-2-エン、5-メチル-5-フェニル-ビシクロ (2. 2. 1) ヘプト-2-エン、5-ベンジル-ビシクロ (2. 2. 1) ヘプト-2-エン、5-トリル-ビシクロ (2. 2. 1) ヘプト-2-エン、5-(エチルフェニル)-ビシクロ (2. 2. 1) ヘプト-2-エン、5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ (2. 2. 1) ヘプト-2-エン、1, 4-メタノー-1, 1a, 4, 4a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、5-(α -ナフチル)-ビシクロ (2. 2. 1) ヘプト-2-エン、5-(アセトラセニル)-ビシクロ (2. 2. 1) ヘプト-2-エン等を使用し得る。

[0 0 1 5]

環状オレフィンと α -オレフィンとの付加重合体は、上記のような環状オレフィン成分とエチレン系成分とを必須の成分とする共重合体であるが、これらの成分以外の他の共重合可能な不飽和単量体成分をさらに共重合したものでもよい。このときの他の共重合可能な不飽和単量体としては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素数3~20の α -オレフィン、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状オレフィンや環状ジエン化合物が挙げられる。

【0016】

上記の構成による本発明の多層積層プラスチック成形体は、従来のポリエチレンテレフタレート樹脂層と他の熱可塑性樹脂層との多層積層プラスチック成形体の成形と同様の成形手段、すなわち射出成形或いは共押し出し成形等によって成形することができる。又、これらの成形手段によって成形した1次成形体を利用した2次成形体であってもよい。

【0017】

例えば中空容器からなる多層積層プラスチック成形体にする場合には、ダイレクトブロー成形、或いは射出成形や共押し出し成形等によって予め成形したパリソンを、ブロー成形又は2軸延伸ブロー成形等の2次成形に付すことによって成形し得る。より好ましい機械的物性が得られることから2軸延伸ブロー成形による多層積層プラスチック成形体からなる中空容器にすることが好ましい。

【0018】

又、チューブ容器胴部をなす筒状体にする場合には、共押し出し成形によって得られた所定の多層積層プラスチックシートを、更に筒状に丸めるチューブ容器胴部の成形に付すことによって成形し得る。

【0019】

【実施例】

以下、本発明の多層積層プラスチック成形体の具体的な構成を、製造実施例に基づいて説明し、併せて該多層積層プラスチック成形体の水分に対するバリヤー

性等について説明する。

実施例 1

A樹脂層を形成する樹脂としてポリエチレンテレフタレート樹脂（日本ユニペット（株）：RT-543SR）を使用し、又D樹脂層を形成する樹脂として、テトラシクロ（4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}）-3-ドデセン又はその誘導体による環状オレフィン成分と α -オレフィンとの共重合体からなるポリオレフィン系樹脂（三井化学（株）：APEL）を使用して、A樹脂層（第1層）-D樹脂層（第2層）-A樹脂層（第3層）-D樹脂層（第4層）-A樹脂層（第5層）の5層構成からなる長さ10cm（口頸部を含む）、重量32g（A樹脂28.8g、D樹脂3.2g）の有底パリソンを、射出成形によって成形した。

なお、A樹脂の射出成形温度を285℃、D樹脂の射出成形温度を220～240℃にし、第1層、第3層及び第5層をそれぞれ等厚にし、第2層及び第4層をそれぞれ等厚にした。

【0020】

次いで、上記の有底パリソンをブロー成形用金型内で2軸延伸ブロー成形に付すことにより、図1に示す概略形状の容量500ml、高さ20cm、ラベル貼着用の中央胴部の長さ方向中心部における直径6.7cmの多層積層プラスチック成形体からなる容器を得た。

【0021】

比較例 1

ポリエチレンテレフタレート樹脂（日本ユニペット（株）：RT-543SR）による重量32gの有底パリソンを射出成形によって成形した後、該パリソンを実施例1と同様にして2軸延伸ブロー成形に付し、比較のための容量500mlのプラスチック容器を得た。

【0022】

<実験 1>

上記の実施例1及び比較例1で得られた各プラスチック容器の水分透過量（g）を、40℃、75%RHの雰囲気中にて、各容器内に水分測定用炭酸カルシウムを充填することによって計量した。結果を〔表1〕に示す。

【 0 0 2 3 】

【表 1】

放置日数	1	7	14	28	45	84
実施例 1	0.032	0.19	0.368	0.668	1.06	1.96
比較例 1	0.05	0.37	0.702	1.348	2.154	4.03

【 0 0 2 4 】

実施例 2

A樹脂層を形成する樹脂としてポリエチレンテレフタレート樹脂（日本ユニペ
ット（株）：RT-543SR）を使用し、又D樹脂層を形成する樹脂として、
テトラシクロ（4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$ ）-3-ードデセン又はその誘導体によ
る環状オレフィン成分と α -オレフィンとの共重合体からなるポリオレフィン
系樹脂（三井化学（株）：APEL）を使用して、A樹脂層（第1層）-D樹脂
層（第2層）-A樹脂層（第3層）-D樹脂層（第4層）-A樹脂層（第5層）
の5層構成からなる長さ60mm（口頸部を含む）、重量13.1g（A樹脂1
1.53g、D樹脂1.57g）の有底パリソンを、射出成形によって成形した

【 0 0 2 5 】

なお、A樹脂の射出成形温度を290℃、D樹脂の射出成形温度を220～2
40℃にし、第1層、第3層及び第5層をそれぞれ等厚にし、又第2層及び第4
層をそれぞれ等厚にした。

【 0 0 2 6 】

次いで、上記の有底パリソンをブロー成形用金型内で2軸延伸ブロー成形に付
すことにより、容量50mlの規格5号瓶に該当する多層積層プラスチック成形
体からなる容器を得た。

【 0 0 2 7 】

実施例 3

A樹脂層を形成する樹脂としてポリエチレンテレフタレート樹脂（日本ユニペット（株）：RT-543SR）を使用し、又D樹脂層を形成する樹脂として、テトラシクロ（4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}）-3-ドデセン又はその誘導体による環状オレフィン成分と α -オレフィンとの共重合体からなるポリオレフィン系樹脂（三井化学（株）：APEL）を使用して、A樹脂層（第1層）-D樹脂層（第2層）-A樹脂層（第3層）の3層構成からなる長さ60mm（口頸部を含む）、重量12.9g（A樹脂10.45g、D樹脂2.45g）の有底パリソンを、射出成形によって成形した。

【0028】

なお、A樹脂の射出成形温度を290℃、D樹脂の射出成形温度を220～240℃にし、第1層、第3層及び第5層をそれぞれ等厚にし、第2層及び第4層をそれぞれ等厚にした。

【0029】

次いで、上記の有底パリソンをブロー成形用金型内で2軸延伸ブロー成形に付すことにより、容量50mlの規格5号瓶に該当する多層積層プラスチック成形体からなる容器を得た。

【0030】

比較例 2

ポリエチレンテレフタレート樹脂（日本ユニペット（株）：RT-543SR）による重量13.8gの有底パリソンを射出成形によって成形した後、該パリソンを実施例2と同様にして2軸延伸ブロー成形に付すことにより、容量50mlの規格5号瓶に該当するプラスチック容器を得た。

【0031】

<実験 2>

上記の実施例2～実施例3、及び比較例2で得られた各プラスチック容器の水分透過量（g）を、40℃、75%RHの雰囲気中にて、各容器内に水分測定用炭酸カルシウムを充填することによって計量した。結果を〔表2〕に示す。

【 0 0 3 2 】

【表 2】

放置日数	7	14	21	35	84
実施例 2	0.026	0.039	0.057	0.086	0.169
実施例 3	0.021	0.029	0.040	0.056	0.107
比較例 2	0.062	0.103	0.160	0.250	0.503

【 0 0 3 3 】

比較例 3

テトラシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$) - 3-ドデセン又はその誘導体による環状オレフィン成分と α -オレフィンとの共重合体からなるポリオレフィン系樹脂 (三井化学 (株) : A P E L) による重量 8. 9 g の有底パリソンを射出成形によって成形した後、該パリソンを実施例 2 と同様にして 2 軸延伸ブロー成形に付すことにより、容量 5 0 m l の規格 5 号瓶に該当する比較のためのプラスチック容器を得た。

【 0 0 3 4 】

< 実験 3 >

上記の実施例 2 ~ 実施例 3、及び比較例 2 ~ 比較例 3 で得られた各プラスチック容器の酸素透過量 (cc / day · Bottle) を、該プラスチック容器外部の雰囲気を 23℃、55%RH、プラスチック容器内部の雰囲気を 23℃、100%RH にそれぞれ設定して、測定した。得られた結果を、この酸素透過量から導出した酸素透過係数 (cc · mm / m² · day · atm) と共に [表 3] に示す。なお、プラスチック容器の肉厚 (mm) は、該プラスチック容器の口頸部の下から接地部迄の胴部の平均値である。

【 0 0 3 5 】

【表 3】

No.	酸素透過量	酸素透過係数	肉厚
実施例 2	0.004	3.2	1.18
実施例 3	0.005	4.2	1.25
比較例 2	0.003	2.5	1.22
比較例 3	0.029	18.8	0.958

【 0 0 3 6 】

比較例 4

ポリプロピレン樹脂（グラントポリマー社：I B Y 0 0 9（透明グレード））により、比較例 3 と同様に、容量 5 0 m l の規格 5 号瓶に該当する比較のためのプラスチック容器を得た。

【 0 0 3 7 】

< 実験 4 >

上記の実施例 2 ～実施例 3、及び比較例 2 ～比較例 4 で得られた各プラスチック容器の胴部の透明度（ヘイズ度）を、日本電色工業（株）製の S Q - 3 0 0 H N D H センサーを利用して測定した。測定結果を、各プラスチック容器の測定部の肉厚と共に【表 4】に示す。なお、各プラスチック容器の測定部の肉厚（m m）は、ヘイズ度の測定部（光束部：φ 1 2 m m）付近の 4 箇所の平均値である。

【 0 0 3 8 】

【表 4】

No.	ヘイズ度 (%)	肉厚 (mm)
実施例 2	4.94	1.31
実施例 3	2.99	1.08
比較例 2	2.29	1.11
比較例 3	1.04	1.02
比較例 4	14.9	1.15

【0039】

【発明の効果】

本発明の多層積層プラスチック成形体は、A樹脂層とD樹脂層とを交互に積層した3層又は5層の多層積層プラスチック成形体であって、A樹脂層がポリエチレンテレフタレート樹脂層からなり、該A樹脂層同士の間介在するD樹脂層が環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層からなるものであり、水分に対しての極めて高度なバリアー性がこのD樹脂層をなす環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層によって奏される。

【0040】

しかも本発明の多層積層プラスチック成形体は、上記の水分に対して極めて高度なバリアー性を発揮する樹脂層、つまり環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層を、ポリエチレンテレフタレート樹脂層同士の間挟んだ状態の積層樹脂層として使用しているので、環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層が多層積層プラスチック成形体の表、裏の外側層になることがなく、これによって環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層が応力特性に乏しいことに起因する弊害の無いものになる。

【0041】

すなわち環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂による単層のプラスチック成形体や、環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層がプラスチック成形体の表、裏の外側層になっている多層積層プラスチック成形体に対して生じる植物系や鉱物系の油類やグリース類に対する耐性の問題、特にプラスチック成形体自体に残留応力がある場合に、指先の脂等の付着がクレイズやクラックに繋がる等の問題の無い成形体になる。

【0042】

更に本発明の多層積層プラスチック成形体は、水分に対して極めて高度なバリア性を備えさせるために使用している上記の環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層によってもたらされる透明性及び酸素バリア性の低下の度合いを、ポリエチレンテレフタレート樹脂層によって抑えているので、透明性及び酸素バリア性においても優れた性質を有する多層積層プラスチック成形体になる。

【0043】

更に又本発明の多層積層プラスチック成形体は、上記の水分に対しての極めて高度なバリア性を有する樹脂層、つまり環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層を、ポリエチレンテレフタレート樹脂層同士の間挟んだ状態の積層樹脂層として使用しているため、原料価格の高い環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂の使用量を抑えられるために、汎用性のある分野でのプラスチック成形体に適用することができる。

【0044】

以上のような理由により本発明の多層積層プラスチック成形体は、特に吸湿によってその作用が低下するような成分を含有する薬剤や化粧剤等を収納するための容器にすることにより、極めて優れた保存特性を具備する透明容器にすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1で成形した多層積層プラスチック成形体からなる容器の概略形状を示

す正面図である。

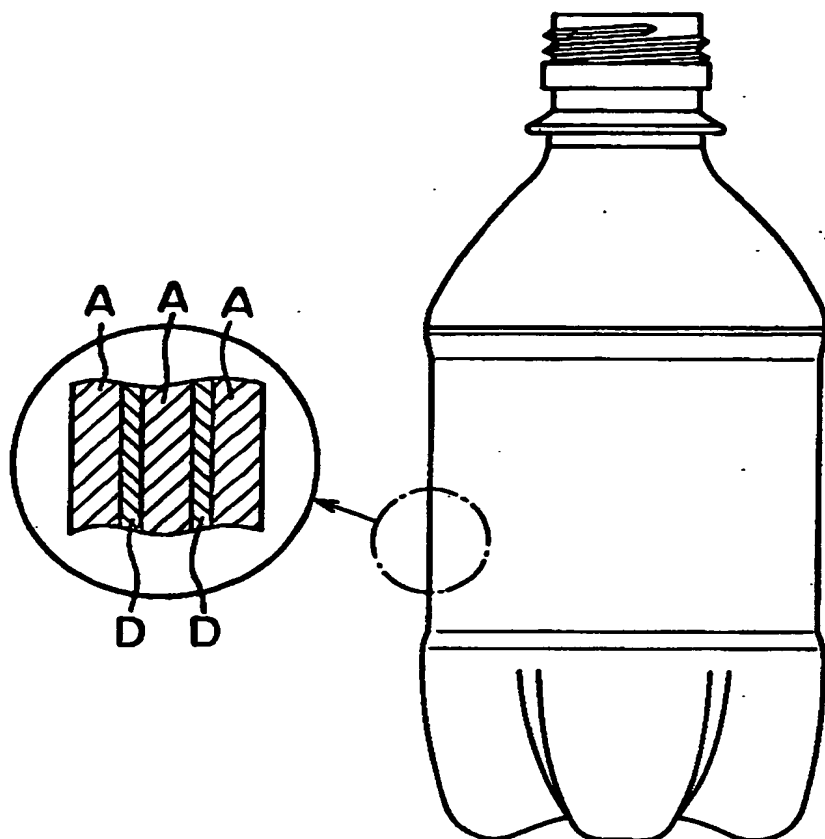
【符号の説明】

A.....A樹脂層

B.....B樹脂層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水分に対しての極めて高度のバリアー性を有し、しかも透明性及び酸素バリアー性に優れると共に、植物系や鉱物系の油類やグリース類に対する耐性にも優れた特性を有する汎用性の多層積層プラスチック成形体を提供すること。

【解決手段】 A樹脂層とD樹脂層とを交互に積層した3層又は5層の多層積層プラスチック成形体であって、A樹脂層がポリエチレンテレフタレート樹脂層からなり、該A樹脂層同士の間介在するD樹脂層が、環状オレフィン成分を有するポリオレフィン樹脂層からなる多層積層プラスチック成形体。

【選択図】 なし

特平 1 1 - 1 3 1 1 2 3

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 1 1 年	特許願	第 1 3 1 1 2 3 号
受付番号	5 9 9 0 0 4 4 5 4 7 5		
書類名	特許願		
担当官	第六担当上席	0 0 9 5	
作成日	平成 1 1 年	5 月 1 4 日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 5月12日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 9 0 9]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 3 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都江東区大島 3 丁目 2 番 6 号
氏 名 株式会社吉野工業所

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明 細 書

積層プラスチック成形体

技術分野

本発明は、ボトル状のプラスチック容器やチューブ容器胴部をなす筒状体等の積層プラスチック成形体に関する。

背景技術

軽量で、破損の危険が少なく、しかも安価である等の理由により、例えば食品、飲料品、化粧品、薬剤等を収納する容器として各種のプラスチック容器が出回っており、例えばポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂によるプラスチック容器は水分に対してのバリアー性を具備する汎用容器として使用されており、又ポリエチレンテレフタレート樹脂によるプラスチック容器は、優れた透明性と酸素バリアー性とを有しており、ガラス壺に比較して遜色のない美しい外観を呈する各種の飲料用容器として使用されている。

更に、水分に対してのバリアー性を具備する透明容器として、環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂による延伸ブロー成形容器が提案されている（特開平 7 - 8 0 9 1 9 号公報）。

発明の開示

しかるに、上記のポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂によるプラスチック容器は、透明性が十分でなく、又ポリエチレンテレフタレート樹脂によるプラスチック容器は、水分に対するバリアー性が十分ではない。

更に上記の環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂による延伸ブ

ロー成形容器は、応力特性に乏しく、植物系や鉱物系の油類やグリース類に対する耐性がなく、特に容器自体に残留応力がある場合には、指先の脂等の付着がクレイズやクラックに繋がることもある。又、成形原料である環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂の価格がポリエチレンテレフタレート樹脂の約10倍にもなっているために、価格の点で汎用性のプラスチック成形体にすることができない。

このために、上記のポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂やポリエチレンテレフタレート樹脂或いは環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂によっては、例えば吸湿によってその作用が低下するような成分を含有する薬剤や化粧剤等を収納するための容器であって、かつ植物系や鉱物系の油類やグリース類に対する耐性にも優れた特性を具備する透明な容器にすることができない。

従って本発明の目的は、特に吸湿によってその作用が低下するような成分を含有する薬剤や化粧剤等を収納するための容器にするのに好適であって、つまり水分に対しての極めて高度のバリアー性を有する積層プラスチック成形体であって、しかも透明性及び酸素バリアー性に優れると共に、植物系や鉱物系の油類やグリース類に対する耐性にも優れた特性を有する汎用性の積層プラスチック成形体を提供することにある。

上記の課題は、以下に記載する構成からなる本発明の積層プラスチック成形体によって解決することができる。

すなわち本発明は、A樹脂層とB樹脂層とを交互に積層した3層又は5層の多層積層プラスチック成形体であって、A樹脂層がポリエチレンテレフタレート樹脂層からなり、該A樹脂層同士の間介在するB樹脂層が、環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層からなるものである。

また、上記構成による本発明のA樹脂層とB樹脂層とを交互に積層した3層又は5層の積層プラスチック成形体にあつては、A樹脂層をなすポリエチレン

テレフタレート樹脂層の合計重量が95～55重量%であり、B樹脂層をなす環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層の合計重量が5～45重量%であることが好ましい。

本発明の積層プラスチック成形体においては、A樹脂層をなすポリエチレンテレフタレート樹脂層の合計重量を95～55重量%、B樹脂層をなす環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層の合計重量を5～45重量%にすることにより、成形原料の樹脂の価格が高騰することがなく、しかもポリエチレンテレフタレート樹脂によるプラスチックに比較してその透明性や酸素バリアー性の低下の度合いが小さく、かつ水分に対して極めて高度のバリアー性を具備するバランスのとれた積層プラスチック成形体にすることができる。

上記の構成による本発明の積層プラスチック成形体は、中空2軸延伸ブロー成形体からなるプラスチック容器、又は中空ブロー成形体からなるプラスチック容器であることが好ましい。

又、上記の構成による本発明の積層プラスチック成形体は、チューブ容器胴部をなす筒状体であることが好ましい。

本発明の積層プラスチック成形体の表、裏の外側層をなすA樹脂層を形成するために使用するポリエチレンテレフタレート樹脂としては、ポリマーを構成するジカルボン酸成分の80モル%以上、好ましくはジカルボン酸成分の90モル%以上がテレフタル酸であり、ジアルコール成分の80モル%以上、好ましくはジアルコール成分の90モル%以上がエチレングリコール単位からなるポリエステル樹脂が好適である。

A樹脂層同士の間介在するB樹脂層の形成に使用する環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂は、例えば環状オレフィンと α -オレフィンとの付加重合体、或いは環状オレフィンの開環重合体の水添物（例えば、日本ゼオン（株）製：ゼオネックス（登録商標）、JSR製：アートン（登録商標））等であり、環状オレフィンと α -オレフィンとの付加重合体としては、環状オ

レフィン成分を5～60モル%程度の割合いで含有する重合体が好適である。

環状オレフィンとしては、例えば、ノルボルネン（ビシクロ（2. 2. 1）ヘプト-2-エン）、エチリデンノルボルネン（エチリデンビシクロ（2. 2. 1）ヘプト-2-エン）、6-メチルビシクロ（2. 2. 1）ヘプト-2-エン、5, 6-ジメチルビシクロ（2. 2. 1）ヘプト-2-エン、1-メチルビシクロ（2. 2. 1）ヘプト-2-エン、6-エチルビシクロ（2. 2. 1）ヘプト-2-エン、6-ブチルビシクロ（2. 2. 1）ヘプト-2-エン、6-イソブチルビシクロ（2. 2. 1）ヘプト-2-エン、7-メチルビシクロ（2. 2. 1）ヘプト-2-エン、テトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-プロピルテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-ヘキシルテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-ステアシルテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8, 9-ジメチルテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-メチル-9-エチルテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-クロロテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-ブromoテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-フロオロテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8, 9-ジクロロテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-イソブチルテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-ブチルテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-エチリデンテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-ドデセン、8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ（4. 4. 0. 1^{2.5}. 1^{7.10}）-3-

ードデセン、8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}.
 1^{7,10}) - 3-ードデセン、8-n-プロピリデンテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}.
 1^{7,10}) - 3-ードデセン、8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ
 (4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}) - 3-ードデセン、8-n-プロピリデン-9-エ
 チルテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}) - 3-ードデセン、8-n-プロ
 ピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}) - 3-
 ドデセン、8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}.
 1^{7,10}) - 3-ードデセン、8-イソプロピリデンテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}.
 1^{7,10}) - 3-ードデセン、8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ
 (4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}) - 3-ードデセン、8-イソプロピリデン-9-エ
 チルテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}) - 3-ードデセン、8-イソプロ
 ピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}) - 3-
 ドデセン、8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}.
 1^{7,10}) - 3-ードデセン、5, 10-ジメチルテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}.
 1^{7,10}) - 3-ードデセン、2, 10-ジメチルテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}.
 1^{7,10}) - 3-ードデセン、11, 12-ジメチルテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}.
 1^{7,10}) - 3-ードデセン、2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ (4. 4.
 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}) - 3-ードデセン、9-エチル-2, 7-ジメチルテトラシク
 ロ (4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}) - 3-ードデセン、9-イソブチル-2, 7-ジ
 メチルテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}) - 3-ードデセン、9, 11,
 12-トリメチルテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}) - 3-ードデセン、
 9-エチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10})
 - 3-ードデセン、9-イソブチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ (4.
 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}) - 3-ードデセン、5, 8, 9, 10-テトラメチルテト
 ラシクロ (4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}) - 3-ードデセン、ヘキサシクロ (6. 6.
 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}) - 4-ヘプタデセン、12-メチルヘキサシ

クロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $1^{10,13}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘプタデセン、12 -
 エチルヘキサシクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $1^{10,13}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘプタ
 デセン、12 - イソブチルヘキサシクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $1^{10,13}$. $0^{2,7}$.
 $0^{9,14}$) - 4 - ヘプタデセン、1, 6, 10 - トリメチル - 12 - イソブチルヘ
 キサシクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $1^{10,13}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘプタデセン、
 オクタシクロ (8. 8. 0. $1^{2,9}$. $1^{4,7}$. $1^{11,18}$. $1^{13,16}$. $0^{3,8}$. $0^{12,17}$)
 - 5 - ドコセン、15 - メチルオクタシクロ (8. 8. 0. $1^{2,9}$. $1^{4,7}$. $1^{11,18}$.
 $1^{13,16}$. $0^{3,8}$. $0^{12,17}$) - 5 - ドコセン、15 - エチルオクタシクロ (8. 8.
 0. $1^{2,9}$. $1^{4,7}$. $1^{11,18}$. $1^{13,16}$. $0^{3,8}$. $0^{12,17}$) - 5 - ドコセン、ペンタ
 シクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘキサデセン、1, 3 - ジメ
 チルペンタシクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘキサデセン、1,
 6 - ジメチルペンタシクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$) - 4 - ヘキサデ
 セン、15, 16 - ジメチルペンタシクロ (6. 6. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$)
 - 4 - ヘキサデセン、ペンタシクロ (6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$) - 4 -
 ペンタデセン、1, 3 - ジメチルペンタシクロ (6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$)
 - 4 - ペンタデセン、1, 6 - ジメチルペンタシクロ (6. 5. 1. $1^{3,6}$.
 $0^{2,7}$. $0^{9,13}$) - 4 - ペンタデセン、14, 15 - ジメチルペンタシクロ (6.
 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$) - 4 - ペンタデセン、ヘプタシクロ (8. 7. 0.
 $1^{2,9}$. $1^{4,7}$. $1^{11,17}$. $0^{3,8}$. $0^{12,16}$) - 5 - エイコセン、ヘプタシクロ (8.
 8. 0. $1^{2,9}$. $1^{4,7}$. $1^{11,18}$. $0^{3,8}$. $0^{12,17}$) - 5 - ヘンエイコセン、トリシ
 クロ (4. 3. 0. $1^{2,5}$) - 3 - デセン、2 - メチルトリシクロ (4. 3. 0.
 $1^{2,5}$) - 3 - デセン、5 - メチルトリシクロ (4. 3. 0. $1^{2,5}$) - 3 - デセ
 ン、トリシクロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$) - 3 - ウンデセン、10 - メチルトリシ
 クロ (4. 4. 0. $1^{2,5}$) - 3 - ウンデセン、ペンタシクロ (6. 5. 1. $1^{3,6}$.
 $0^{2,7}$. $0^{9,13}$) - 4, 10 - ペンタデカジエン、ペンタシクロ (4. 7. 0.
 $1^{2,5}$. $0^{8,13}$. $1^{9,12}$) - 3 - ペンタデセン、メチル置換ペンタシクロ (4. 7.

$0.1^{2,5}.0^{8,13}.1^{9,12}) - 3 - \text{ペンタデセン、ヘプタシクロ}(7.8.0.1^{3,5}.0^{2,7}.1^{10,17}.0^{11,16}.1^{12,15}) - 4 - \text{エイコセン、ノナシクロ}(9.10.1.1^{4,7}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.1^{13,20}.0^{14,19}.1^{15,18}) - 5 - \text{ペンタコセン、トリメチル置換ノナシクロ}(9.10.1.1^{4,7}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.1^{13,20}.0^{14,19}.1^{15,18}) - 5 - \text{ペンタコセン、5-フェニル-ビシクロ}(2.2.1) \text{ヘプト-2-エン、5-メチル-5-フェニル-ビシクロ}(2.2.1) \text{ヘプト-2-エン、5-ベンジル-ビシクロ}(2.2.1) \text{ヘプト-2-エン、5-トリル-ビシクロ}(2.2.1) \text{ヘプト-2-エン、5-(エチルフェニル)-ビシクロ}(2.2.1) \text{ヘプト-2-エン、5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ}(2.2.1) \text{ヘプト-2-エン、1,4-メタノ-1,1a,4,4a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、5-(α -ナフチル)-ビシクロ}(2.2.1) \text{ヘプト-2-エン、5-(アセトラセニル)-ビシクロ}(2.2.1) \text{ヘプト-2-エン等が好ましい。}$

α -オレフィンとしては、エチレンを初めとして、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素数3~20の α -オレフィンが好ましい。

環状オレフィン成分を具備するポリオレフィンとの付加重合体は、上記のような環状オレフィン成分とエチレン系成分とを必須の成分とする共重合体であるが、これらの成分以外に、これらと共重合可能な不飽和単量体成分をさらに共重合したものでもよい。このときの共重合可能な他の不飽和単量体としては、ジシクロペンタジエン等の環状ジエン化合物等が挙げられる。

上記の構成による本発明の積層プラスチック成形体は、従来のポリエチレンテレフタレート樹脂層と他の熱可塑性樹脂層との積層プラスチック成形体の成

形と同様の成形手段、すなわち射出成形或いは共押し出し成形等によって成形することができる。又、これらの成形手段によって成形した1次成形体を利用した2次成形体であってもよい。

例えば中空容器からなる積層プラスチック成形体にする場合には、ダイレクトブロー成形、或いは射出成形や共押し出し成形等によって予め成形したパリソンを、ブロー成形又は2軸延伸ブロー成形等の2次成形に付すことによって成形し得る。より好ましい機械的物性が得られることから2軸延伸ブロー成形による積層プラスチック成形体からなる中空容器にすることが好ましい。

又、チューブ容器胴部をなす筒状体にする場合には、共押し出し成形によって得られた所定の積層プラスチックシートを、更に筒状に丸めるチューブ容器胴部の成形に付すことによって成形し得る。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1で成形した多層積層プラスチック成形体からなる容器の概略形状を示す正面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の積層プラスチック成形体の具体的な構成を、製造実施例に基づいて説明し、併せて該積層プラスチック成形体の水分に対するバリヤー性等について説明する。

実施例1

A樹脂層を形成する樹脂としてポリエチレンテレフタレート樹脂（日本ユニペット（株）：RT-543SR）を使用し、又B樹脂層を形成する樹脂として、テトラシクロ（4，4，0，1^{2,5}，1^{7,10}）-3-ードデセン又はその誘導体による環状オレフィン成分と α -オレフィンとの共重合体からなるポリオレフィン系樹脂（三井化学（株）：APEL）を使用して、A樹脂層（第1層）-

B樹脂層（第2層）－A樹脂層（第3層）－B樹脂層（第4層）－A樹脂層（第5層）の5層構成からなる長さ10cm（口頸部を含む）、重量32g（A樹脂28.8g、B樹脂3.2g）の有底パリソンを、射出成形によって成形した。

なお、A樹脂の射出成形温度を285℃、B樹脂の射出成形温度を220～240℃にし、第1層、第3層及び第5層をそれぞれ等厚にし、第2層及び第4層をそれぞれ等厚にした。

次いで、上記の有底パリソンをブロー成形用金型内で2軸延伸ブロー成形に付すことにより、図1に示す概略形状の容量500ml、高さ20cm、ラベル貼着用の中央胴部の長さ方向中心部における直径6.7cmの多層積層プラスチック成形体からなる容器を得た。

比較例1

ポリエチレンテレフタレート樹脂（日本ユニペット（株）：RT-543SR）による重量32gの有底パリソンを射出成形によって成形した後、該パリソンを実施例1と同様にして2軸延伸ブロー成形に付し、比較のための容量500mlのプラスチック容器を得た。

<実験1>

上記の実施例1及び比較例1で得られた各プラスチック容器の水分透過量（g）を、40℃、75%RHの雰囲気中にて、各容器内に水分測定用炭酸カルシウムを充填することによって計量した。結果を以下の表1に示す。

表1

放置日数	1	7	14	28	45	84
実施例1	0.032	0.19	0.368	0.668	1.06	1.96
比較例1	0.05	0.37	0.702	1.348	2.154	4.03

実施例 2

A樹脂層を形成する樹脂としてポリエチレンテレフタレート樹脂（日本ユニペット（株）：RT-543SR）を使用し、又B樹脂層を形成する樹脂として、テトラシクロ（4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}）-3-ドデセン又はその誘導体による環状オレフィン成分と α -オレフィンとの共重合体からなるポリオレフィン系樹脂（三井化学（株）：APEL）を使用して、A樹脂層（第1層）-B樹脂層（第2層）-A樹脂層（第3層）-B樹脂層（第4層）-A樹脂層（第5層）の5層構成からなる長さ60mm（口頸部を含む）、重量13.1g（A樹脂11.53g、B樹脂1.57g）の有底パリソンを、射出成形によって成形した。

なお、A樹脂の射出成形温度を290℃、B樹脂の射出成形温度を220～240℃にし、第1層、第3層及び第5層をそれぞれ等厚にし、又第2層及び第4層をそれぞれ等厚にした。

次いで、上記の有底パリソンをブロー成形用金型内で2軸延伸ブロー成形に付すことにより、容量50mlの規格5号瓶に該当する多層積層プラスチック成形体からなる容器を得た。

実施例 3

A樹脂層を形成する樹脂としてポリエチレンテレフタレート樹脂（日本ユニペット（株）：RT-543SR）を使用し、又B樹脂層を形成する樹脂として、テトラシクロ（4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}）-3-ドデセン又はその誘導体による環状オレフィン成分と α -オレフィンとの共重合体からなるポリオレフィン系樹脂（三井化学（株）：APEL）を使用して、A樹脂層（第1層）-B樹脂層（第2層）-A樹脂層（第3層）の3層構成からなる長さ60mm（口頸部を含む）、重量12.9g（A樹脂10.45g、B樹脂2.45g）の有底パリソンを、射出成形によって成形した。

なお、A樹脂の射出成形温度を290℃、B樹脂の射出成形温度を220～

240℃にし、第1層、第3層及び第5層をそれぞれ等厚にし、第2層及び第4層をそれぞれ等厚にした。

次いで、上記の有底パリソンをブロー成形用金型内で2軸延伸ブロー成形に付すことにより、容量50mlの規格5号瓶に該当する多層積層プラスチック成形体からなる容器を得た。

比較例2

ポリエチレンテレフタレート樹脂（日本ユニペット（株）：RT-543SR）による重量13.8gの有底パリソンを射出成形によって成形した後、該パリソンを実施例2と同様にして2軸延伸ブロー成形に付すことにより、容量50mlの規格5号瓶に該当するプラスチック容器を得た。

<実験2>

上記の実施例2～実施例3、及び比較例2で得られた各プラスチック容器の水分透過量（g）を、40℃、75%RHの雰囲気中にて、各容器内に水分測定用炭酸カルシウムを充填することによって計量した。結果を以下の表2に示す。

表2

放置日数	7	14	21	35	84
実施例2	0.026	0.039	0.057	0.086	0.169
実施例3	0.021	0.029	0.040	0.056	0.107
比較例2	0.062	0.103	0.160	0.250	0.503

比較例3

テトラシクロ（4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}）-3-ドデセン又はその誘導体による環状オレフィン成分と α -オレフィンとの共重合体からなるポリオレフィ

ン系樹脂（三井化学（株）：A P E L）による重量 8.9 g の有底パリソンを射出成形によって成形した後、該パリソンを実施例 2 と同様にして 2 軸延伸ブロー成形に付すことにより、容量 50 m l の規格 5 号瓶に該当する比較のためのプラスチック容器を得た。

＜実験 3＞

上記の実施例 2～実施例 3、及び比較例 2～比較例 3 で得られた各プラスチック容器の酸素透過量（cc/day・Bottle）を、該プラスチック容器外部の雰囲気を 23℃、55%RH、プラスチック容器内部の雰囲気を 23℃、100%RH にそれぞれ設定して、測定した。得られた結果を、この酸素透過量から導出した酸素透過係数（cc・mm/m²・day・atm）と共に以下の表 3 に示す。なお、プラスチック容器の肉厚（mm）は、該プラスチック容器の口頸部の下から接地部迄の胴部の平均値である。

表 3

N o .	酸素透過量	酸素透過係数	肉厚
実施例 2	0.004	3.2	1.18
実施例 3	0.005	4.2	1.25
比較例 2	0.003	2.5	1.22
比較例 3	0.029	18.8	0.958

比較例 4

ポリプロピレン樹脂（グラントポリマー社：I B Y 0 0 9（透明グレード））により、比較例 3 と同様にして、容量 50 m l の規格 5 号瓶に該当する比較のためのプラスチック容器を得た。

＜実験 4＞

上記の実施例 2～実施例 3、及び比較例 2～比較例 4 で得られた各プラスチック容器の胴部の透明度（ヘイズ度）を、日本電色工業（株）製の S Q - 3 0 0 H N D H センサーを利用して測定した。測定結果を、各プラスチック容器の測定部の肉厚と共に以下の表 4 に示す。なお、各プラスチック容器の測定部の肉厚（mm）は、ヘイズ度の測定部（光束部：φ 1 2 mm）付近の 4 箇所の平均値である。

表 4

N o .	酸素透過量	肉厚
実施例 2	4.94	1.31
実施例 3	2.99	1.08
比較例 2	2.29	1.11
比較例 3	1.04	1.02
比較例 4	14.9	1.15

産業上の利用可能性

本発明によると、A樹脂層によってもたらされる優れた透明性及び酸素バリアー性と、B樹脂層によってもたらされる高度な耐透湿性を備えた積層プラスチック成形体を提供できる。

また、応力特性に乏しい、環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層（B樹脂層）は、A樹脂層の間に介在されており、積層プラスチック成形体の表、裏の外側層になることがないので、これに基づく不都合を回避できる。すなわち、植物系や鉱物系の油類やグリース類に対する耐性の問題、特にプラスチック成形体自体に残留応力がある場合に、指先の脂等の付着がクレイズやクラックに繋がる等の問題を回避できる。

更に本発明の積層プラスチック成形体は、2種類の樹脂層の積層構造により、原料価格の高い環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂の使用量を抑えているので、経済的に有利であり、汎用性のある分野においても使用できる。

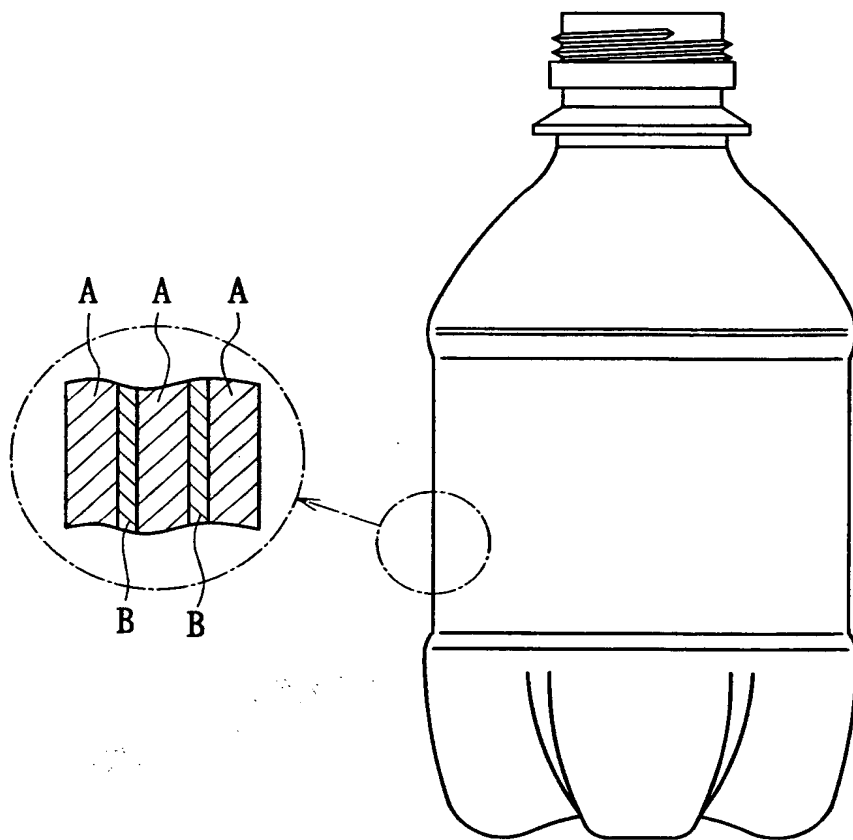
以上のような理由により、本発明の積層プラスチック成形体は、特に吸湿によってその作用が低下するような成分を含有する薬剤や化粧剤等を収納するための容器にすることにより、極めて優れた保存特性を具備する透明容器にすることができる。

請 求 の 範 囲

- 1 A樹脂層とB樹脂層とを交互に積層した3層又は5層の積層プラスチック成形体であって、A樹脂層がポリエチレンテレフタレート樹脂層からなり、該A樹脂層同士の間介在するB樹脂層が、環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層からなることを特徴とする積層プラスチック成形体。
- 2 前記A樹脂層をなすポリエチレンテレフタレート樹脂層の合計重量が95～55重量%であり、前記B樹脂層をなす環状オレフィン成分を具備するポリオレフィン樹脂層の合計重量が5～45重量%であることを特徴とする請求項1記載の積層プラスチック成形体。
- 3 前記積層プラスチック成形体が、中空2軸延伸ブロー成形体からなるプラスチック容器であることを特徴とする請求項1または2記載の積層プラスチック成形体。
- 4 前記積層プラスチック成形体が、中空ブロー成形体からなるプラスチック容器であることを特徴とする請求項1～3のうちいずれか1項に記載の積層プラスチック成形体。
- 5 前記積層プラスチック成形体が、チューブ容器胴部をなす筒状体であることを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項に記載の積層プラスチック成形体。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

図1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B27/00, 27/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B, B29C49/00-49/80, B65D1/00-1/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-64865, A (Toray Industries, Inc.), 19 March, 1993 (19.03.93), Claims (Family: none)	1, 2
Y	JP, 6-285960, (Yamato Esuron K.K.), 11 October, 1994 (11.10.94), Claims (Family: none)	1-5
Y	JP, 7-266517, (TOPPAN PRINTING CO., LTD.), 17 October, 1995 (17.10.95), Claims (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 August, 2000 (07.08.00)

Date of mailing of the international search report
15 August, 2000 (15.08.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 00/03059

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C 17 B 32 B 27/00, 27/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C 17 B 32 B、B 29 C 49/00-49/80、B 65 D 1/00-1/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P、5-64865、A (東レ株式会社)、 19. 3月. 1993 (19. 03. 93)、 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1, 2
Y	J P、6-285960、(ヤマトエスロン株式会社)、 11. 10月. 1994 (11. 10. 94)、 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 08. 00

国際調査報告の発送日

15.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P、7-266517、(凸版印刷株式会社)、 17. 10月. 1995 (17. 10. 95)、 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-5